

# PRODUCTION OF FERROUS SULFATE OR IRON POLYSULFATE HAVING HIGH PURITY FROM WASTE HYDROCHLORIC ACID CONTAINING FERROUS COMPOUND

Publication number: JP10273326

Publication date: 1998-10-13

Inventor: MIKAMI YASUYA; TAKAHASHI NOBUO; TANIMURA YUJI; KATSURA YOSUKE

Applicant: NITTETSU MINING CO LTD

Classification:

- international: B01D9/02; C01G49/14; B01D9/00; C01G49/14; (IPC1-7): C01G49/14; B01D9/02

- European:

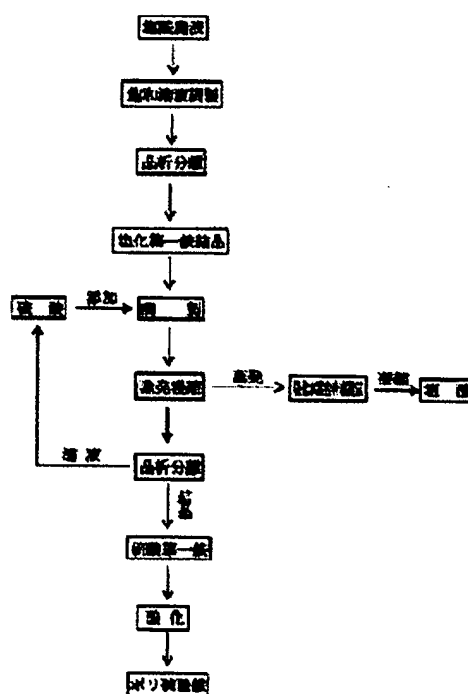
Application number: JP19970092901 19970328

Priority number(s): JP19970092901 19970328

Report a data error here

## Abstract of JP10273326

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a process for producing an iron polysulfate having sufficiently high purity to enable the use as a flocculant for city water supply and ferrous sulfate having high purity and useful as a precursor of the polysulfate from waste hydrochloric acid containing a large amount of a ferrous compound and discharged from a pickling step, etc. **SOLUTION:** A waste hydrochloric acid solution containing a large amount of a ferrous compound such as waste liquid of pickling process is concentrated by evaporation and the produced saturated solution is cooled at a cooling rate of 3-5 deg.C/h to effect the crystallization and separation of ferrous chloride. The obtained ferrous chloride is mixed with sulfuric acid, the mixture is concentrated by evaporation to obtain a concentrated solution of ferrous sulfate, ferrous sulfate crystal is crystallized and separated from the concentrated solution and the obtained ferrous sulfate is oxidized to obtain an iron polysulfate.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

特開平10-273326

(43)公開日 平成10年(1998)10月13日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 0 1 G 49/14		C 0 1 G 49/14
B 0 1 D 9/02	6 0 1	B 0 1 D 9/02
	6 0 2	6 0 1 B
	6 0 4	6 0 2 A
	6 2 5	6 0 4
		6 2 5 A

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-92901

(22)出願日 平成9年(1997)3月28日

(71)出願人 000227250

日鉄鉱業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目3番2号

(72)発明者 三上 八州家

東京都西多摩郡日の出町平井字欠下2番1号 日鉄鉱業株式会社内

(72)発明者 高橋 信雄

東京都西多摩郡日の出町平井字欠下2番1号 日鉄鉱業株式会社内

(72)発明者 谷村 裕次

東京都西多摩郡日の出町平井字欠下2番1号 日鉄鉱業株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡邊 順之

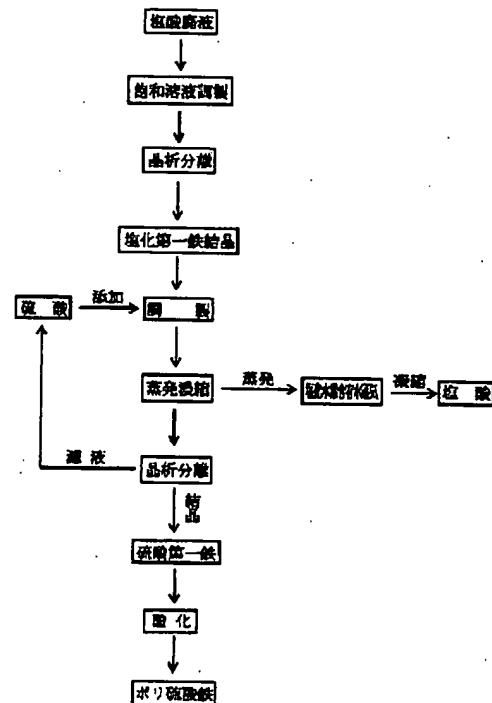
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 第一鉄化合物を含有する廃塩酸より高純度の硫酸第一鉄又はポリ硫酸鉄を製造する方法

## (57)【要約】

【課題】 酸洗工程等で排出される多量の第一鉄化合物を含有する塩酸廃液から上水道の凝集剤としても使用可能なほど高純度のポリ硫酸鉄及びその前駆体である高純度の硫酸第一鉄を製造する技術を提供する。

【解決手段】 ピックリング廃液等の多量の第一鉄化合物を含有する塩酸廃液から蒸発濃縮により飽和溶液を調製し、この飽和溶液を冷却速度3～5℃/hで冷却して塩化第一鉄を晶析・分離し、ついで得られた塩化第一鉄に硫酸を混合した後蒸発濃縮して硫酸第一鉄の濃厚液を調製し、さらにこの濃厚液から硫酸第一鉄結晶を晶析・分離し、得られた硫酸第一鉄を酸化してポリ硫酸鉄を製造する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多量の第一鉄化合物と微量の重金属化合物を含有する塩酸廃液から飽和溶液を調製する工程、飽和溶液を冷却し塩化第一鉄を晶析・分離する工程、得られた塩化第一鉄に硫酸を混合した後蒸発濃縮して硫酸第一鉄の濃厚液を調製する工程及びこの濃厚液から硫酸第一鉄結晶を晶析・分離する工程からなる高純度硫酸第一鉄の製造方法。

【請求項2】 多量の第一鉄化合物と微量の重金属化合物を含有する塩酸廃液から飽和溶液を調製する工程、飽和溶液を冷却し塩化第一鉄を晶析・分離する工程、得られた塩化第一鉄に硫酸を混合した後蒸発濃縮して硫酸第一鉄の濃厚液を調製する工程、この濃厚液から硫酸第一鉄結晶を晶析・分離する工程及び得られた硫酸第一鉄を酸化してポリ硫酸鉄を製造する工程からなる高純度ポリ硫酸鉄の製造方法。

【請求項3】 塩化第一鉄を晶析・分離する工程において、冷却速度を3～5℃/hとする請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】 塩酸廃液から飽和溶液を調製する工程において、飽和溶液の調製を、温度50～70℃で減圧蒸発濃縮により行う請求項1、2又は3記載の製造方法。

【請求項5】 硫酸第一鉄の濃厚液を調製する工程において、蒸発する塩化水素ガスを凝縮して塩酸を回収せしめる請求項1、2、3又4記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、鉄鋼関係で排出される、ピッキング廃塩酸等の多量の第一鉄化合物と微量の重金属化合物を含有する塩酸廃液から高純度のポリ硫酸鉄及びその前駆体である高純度の硫酸第一鉄を製造する技術に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】このピッキング廃塩酸等の第一鉄化合物を多量に含有する塩酸廃液については、水質汚染を引き起こすことになるから、そのまま投棄することはできず中和してスラッジとした後海洋投棄する方法、あるいはこの廃塩酸に硫酸を添加した後、塩酸を減圧蒸留法で回収すると同時に、生成した硫酸第一鉄については、その一部を凝集剤として利用する方法などが既に知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】これら従来技術のうち、前者の方法による処理については、海洋投棄するという点からして望ましいものではなく、より高度の廃棄物処理技術への代替が望まれるものである。また後者の方法については、前者に比較すると高度処理が行われており、望ましいものではあるが、生産した硫酸第一鉄の用途が少なく、その結果、利用が一部に限られており、この技術の採用は思うように進んでいない。

【0004】そこで、本発明者らは、生産される硫酸第一鉄の純度を向上せしめることが、より多くの分野でこの製品の利用を促し、その結果用途を拡大し、廃塩酸の高度処理を促すとの結論に達し、研究・開発を進めた結果、含第一鉄化合物塩酸廃液から高純度のポリ硫酸鉄及びその前駆体である高純度硫酸第一鉄を製造する技術を完成させたものである。すなわち、換言すれば、本願発明は、多量の第一鉄化合物と微量の重金属化合物とを含有する塩酸廃液から、上水道の凝集剤としても使用可能なほど高純度のポリ硫酸鉄及びその前駆体である硫酸第一鉄を製造することを目的とするものである。また、この方法は廃棄物を出発物質とすることから、安価に製品を提供できるという利点もある。以上のとおりであるから、最終製品であるポリ硫酸鉄は、日本の上水道の凝集剤として使用されている硫酸アルミニウム等のアルミニウム化合物に代わって使用することが可能であり、最近アルツハイマーの原因物質であるとの説もある、アルミニウムイオンの使用を安価で高純度のポリ硫酸鉄を使用することにより回避することが可能な技術を提供するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明では、前述のように多量の第一鉄化合物と微量の重金属とを含有する塩酸廃液から高純度の硫酸第一鉄あるいは高純度のポリ硫酸鉄を製造するものであり、従来技術では塩酸廃液に硫酸を直ちに添加して硫酸鉄を生産していたのに対し、本願発明では一旦塩化第一鉄を生成させ、次いでこれを硫酸第一鉄に変換せしめるものである。そして、その際に得られた塩化第一鉄が高純度のものとなることから、直接廃液に硫酸を添加して硫酸第一鉄を製造した場合に比し、生産された硫酸第一鉄が高純度なものとなり、本願発明ではこれらの事実を見出し、この発明を完成したものである。

【0006】すなわち、本願発明では、多量の第一鉄化合物と微量の重金属を含有する塩酸廃液から蒸発濃縮等によって、種々濃度の塩酸存在下で塩化第一鉄の50～70℃の飽和溶液が調製でき、これを冷却することにより塩化第一鉄を結晶化させ、それを分離するものである。本願発明ではこのようにすることにより、高純度の塩化第一鉄結晶が得られることを本発明者らが見出したものであり、その晶析の具体例を示すと以下のとおりである。

1) 廃液1tを蒸発濃縮して得た、温度60℃、遊離の塩酸濃度4%の飽和溶液を20℃に冷却することにより塩化第一鉄結晶98kg得た。

2) 廃液1tを蒸発濃縮して得た、温度60℃、遊離の塩酸濃度10%の飽和溶液を20℃に冷却することにより、塩化第一鉄結晶125kg得た。

次いで、この塩化第一鉄に高濃度の硫酸を混合して硫酸第一鉄を形成し、減圧濃縮することにより、晶析した硫

酸第一鉄を母液から分離し、次に酸化してポリ硫酸鉄とする。そしてこの全体プロセスを図示すると図1のとおりである。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明で処理対象とする廃塩酸は、製鉄、製線工場あるいは特殊鋼素材の機器工場における酸洗工程から排出されるものであり、それには、例えば前述したところのピッキング廃塩酸がある。そして、そのピッキング廃塩酸について、鉄含有量( $\text{Fe}^{2+}$ として)を、本願発明者らが分析したところ約50～100g/lであった。本願発明では、最初の工程で、まずこの第一鉄化合物を多量に含有する塩酸原料廃液から塩化第一鉄の飽和溶液又は准飽和溶液(特許請求項の記載においては「飽和溶液」を両者の意味で使用する)を調製するものである。

【0008】飽和溶液の調製は、蒸発濃縮により行う。その際には完全な飽和状態になっていることが望ましいが、それに限られるものではなく、次の晶析工程において、塩化第一鉄が結晶化し、実用上差し支えない程度の量が取得できる程度の濃度であれば足りるものである(なお、前記した「准飽和溶液」は、このような状態、すなわち完全な飽和状態に準ずる状態にある溶液を呼称したものである)。加熱蒸発は、圧力が90～760mmHg、温度約50～100℃程度で実施できるが、圧力150～185mmHg、温度60～65度で実施するのが好ましい。その理由は、この範囲に選択することにより不純物の少ない、より高純度の塩化第一鉄が得られるからであり、またこの範囲を越えた温度になると初期の鉄と不純物との分離が悪くなるからである。さらにその際に発生する塩化水素含有水蒸気は凝縮して塩酸を形成せしめるが、その凝縮は、約40℃以下の冷却液を使用するサーフェスコンデンサーを採用するのが好ましい。

【0009】飽和溶液調製工程に続く晶析工程における結晶の析出は、冷却により行う。その際に冷却を終了せしめる温度は常温付近が実用的である。また冷却速度をコントロールすることは重要であり、1～10℃/hとするのが望ましく、より好ましくは3～5℃/hの範囲がよい。このコントロールにより、原料廃液中に含まれていたMn、Cr等の重金属が、製造された塩化第一鉄中に同伴されるのが回避でき、高純度の塩化第一鉄が得られるのである。すなわち、このコントロールにより、製造された塩化第一鉄結晶中に存在する重金属の比率が、原料廃液に存在した際の比率の10分の1以下に低減することができるのである。特に冷却速度を3～5℃の範囲にするとこの比率が100分の1以下に低減できる。重ねて説明するが、この工程を採用したことが本願発明の最大の特徴であり、この工程の存在により高純度の硫酸第一鉄あるいは高純度のポリ硫酸鉄が製造できるのである。

【0010】この工程の条件、特に冷却速度を先のように選択することにより、原料廃液中に含有していたMn、Cr等の重金属を生成した塩化第一鉄結晶中に同伴することを抑制できるのである。特に冷却速度を前記した範囲に限定すると重金属の含有比率を最も低下させることができるのであり、またこのコントロールにより母液と分離しやすい結晶を同時に形成することができるのである。形成された塩化第一鉄結晶の分離には遠心分離機等の各種固液分離機が使用できるが、底部排出型遠心分離機を採用するのが好ましい。

【0011】晶析工程に続く、塩化第一鉄に硫酸を混合して硫酸第一鉄を形成せしめる工程では、まず塩化第一鉄を水に溶解して38重量%程度の水溶液を形成せしめ、これに硫酸を添加して遊離硫酸濃度35～65重量%に調整し、硫酸第一鉄を形成する。次いでこれを蒸発濃縮するが、それは60～65℃の温度で、150～185mmHg程度の圧力下で行うのが好ましい。濃縮終了後得られる溶液は、硫酸第一鉄の濃度( $\text{FeSO}_4$ として)が25重量%前後、硫酸の濃度が40重量%前後が好ましい。

【0012】形成された硫酸第一鉄を晶析する工程は、濃縮された硫酸第一鉄含有母液を冷却することにより行われる。冷却は濃縮時の60～65℃から常温付近、すなわ20℃前後まで低下せしめることが望ましい。またその際の冷却速度は過渡効率の良い結晶を形成することを考慮すると、5℃/h程度が望ましい。析出した結晶は各種の固液分離機により分離可能であるが、底部排出型遠心分離機によるのが効率的であり、望ましい。

【0013】硫酸第一鉄を晶析する工程に続く、ポリ硫酸鉄を製造する工程は、まず硫酸第一鉄を水に溶解して、その水溶液を生成し、ついでこれに $\text{SO}_4/\text{Fe}=1.0\sim1.5$ になるように濃硫酸を混合する。水溶液形成の際の水の使用量は、 $\text{FeSO}_4$ 結晶( $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ )1kg当たり1800ml程度である。また製造された硫酸第一鉄の $\text{SO}_4/\text{Fe}$ の比率がこの範囲にある場合には濃硫酸を使用する必要はない。続いてこれを酸化することにより、最終目的物であるポリ硫酸鉄を製造することになる。酸化剤は特に限定されるものではないが、酸素或いは過酸化水素が好ましく、またその際には触媒を存在させるのが好ましい。触媒には、水性反応用の酸化反応触媒が使用可能であるが、例えば窒素酸化物等が好ましい。

#### 【0014】

【実施例】製鉄所の表面処理工程から排出されるピッキング廃塩酸2000kgを廃液の原料として、高純度のポリ硫酸鉄及びその前駆体を製造する実施例を以下に示す。この廃液を分析したところその組成は表1のとおりであった。ついで温度60～65℃、圧力150～185mmHgに維持して減圧濃縮を行い、塩化第一鉄の飽和溶液を形成した。得られた飽和溶液を冷却速度3℃

／hで20℃まで冷却し、塩化第一鉄の結晶を析出させ、次いで底部排出型遠心分離機で結晶を分離し、塩化第一鉄の結晶 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  188kgを得た。得られた結晶の成分を分析したところ表2に示すとりの

結果となった。

【0015】

【表1】

#### 原料廃液の組成

含有成分	T-Fe ( $\text{Fe}^{2+}$ )	T-Cl	Mn	Cr	Ni	W	Mo	Cu
含有量(g/l)	188	258	1.06	0.5	0.056	0.035	0.021	0.017

比重：1.332

$\text{FeCl}_2$  として含有量32重量%

FreeのHCl 1.4重量%

【0016】

【表2】

#### 製造された塩化第一鉄の組成

	Fe	Cl	Mn	Cr	Ni	W	Mo	Cu
$\text{FeCl}_2$ 結晶 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (重量%)	34.0	35.7	0.002	0.001	ND	ND	ND	ND
$\text{FeCl}_2$ 溶解液	188 g/l	198 g/l	11 mg/l	5.5 mg/l	ND	ND	ND	ND

【0017】両表を比較して、原料廃液及び製造された結晶中のMnの存在割合をみる。まず、原料廃液中の $\text{Mn}/\text{Fe}$ を求めると、0.0056となり、これを結晶における $\text{Mn}/\text{Fe}$  (0.000058)と比較すると、結晶では約1/100に減少していることがわかる。またCrについても同様に比較してみると約1/100に減少していることがわかる。これらのことから原料廃液から塩化第一鉄結晶を析出させると微量含有されている重金属成分の含有比率を減少させることができ、高純度の塩化第一鉄が製造できることがわかる。そしてその際には晶析時の冷却速度を3～5℃/hに管理することによりより好ましい純度のものが得られる。

【0018】得られた塩化第一鉄結晶188kgを水に溶解し、これに硫酸を添加して全硫酸濃度65%となるように調整し、調整液688kgを得た。圧力150～185mmHg、温度60～65℃で蒸発濃縮した。得られた濃縮溶液を20℃まで冷却して硫酸第一鉄の結晶を析出し、底部排出型遠心分離機で遠心分離し硫酸第一鉄結晶 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  153.1kgを得た。その際の冷却速度は、5℃/hとした。得られた結晶の成分を分析したところ表3のとおりであった。

【0019】

【表3】

## 製造された硫酸第一鉄の組成

	Fe	SO <sub>4</sub>	Cl	Mn	Cr
FeSO <sub>4</sub> 結晶 FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O(重量%)	20.1	34.6	ND	0.0002	0.0001

【0020】ここで得られた硫酸第一鉄の結晶(FeSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O)153.1kgを水275.6kgに溶解した。これにSO<sub>4</sub> / Fe = 1.325になるように濃硫酸(98%)を29.2kg添加した。次いで酸化してポリ硫酸鉄を製造し458kgを得た。その際には、窒素酸化物を触媒として用い、酸化剤はO<sub>2</sub>を7.20kg使用した。製造したポリ硫酸鉄の成分を分析したと

ころ表4に示すとおり組成となった。なお、この表には従来法(すなわち廃液から塩化第一鉄を製造する工程を経ずに、硫酸第一鉄を製造する方法)により製造したポリ硫酸鉄の組成も合わせて表記した。

【0021】

【表4】

## 実施例及び従来法によりそれぞれ製造されたポリ硫酸鉄の組成

	T-Fe (Fe <sup>3+</sup> )g/l	SO <sub>4</sub> g/l	Cl	Mn mg/l	Cr mg/l	Ni mg/l	W mg/l	Mo mg/l	Cu mg/l
実施例	160	365	ND	1	1	ND	ND	ND	ND
従来法	160	365	ND	1181	373	28	ND	ND	6

【0022】

【発明の効果】本願の発明では、多量の第一鉄化合物と微量の重金属とを含有する塩酸廃液から、上水道の凝集剤としても使用可能なほど高純度のポリ硫酸鉄及びその前駆体である硫酸第一鉄を製造することができる。またこの製造方法は、廃棄物を出発物質とすることから、安価にポリ硫酸鉄を提供できるという利点もある。その結果、より多くの分野で廃棄物から製造されたポリ硫酸鉄の利用を促し、その結果用途を拡大し、海上投棄等という程度の低い廃棄物処理ではなく、高度処理を行う廃塩酸の処理技術の普及促進を期待することができる。さらに日

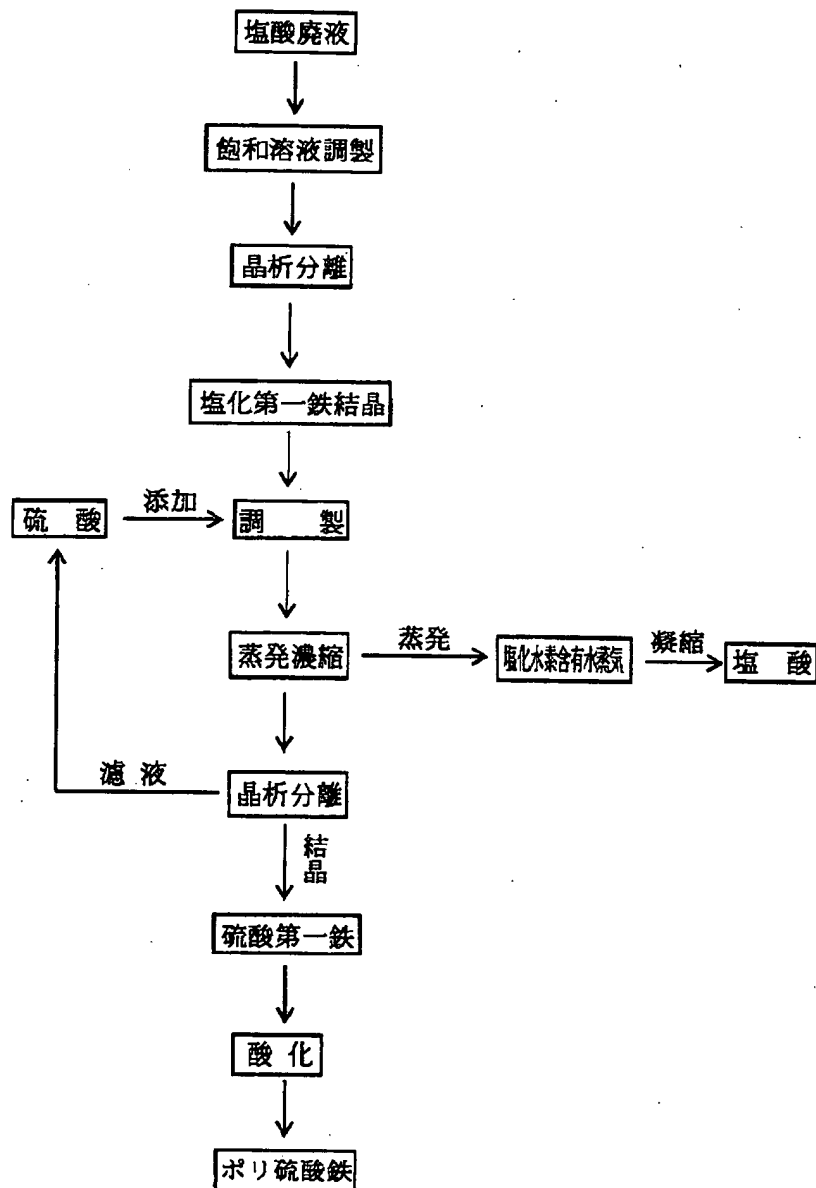
本で上水道の凝集剤として現在多量に使用されている硫酸アルミニウム等のアルミニウム化合物に代わって使用することが可能であり、その結果最近アルツハイマーの原因物質であるとの説もある、アルミニウム化合物の上水道での使用を回避することが可能となる技術を提供するものでもある。

【0023】

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明のフロー図であり、塩酸廃液の濃縮工程から最終目的物であるポリ硫酸鉄取得までのプロセスを示す。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 桂 洋介  
東京都西多摩郡日の出町平井字欠下2番1  
号 日鉄鉱業株式会社内